

原子吸收自吸背景校正中杂散光的研究 I

——杂散光的性质及其对背景校正性能的影响

刘瑶函¹, 刘志高¹, 周 治¹, 王 伟¹, 赵永强¹, 宋 军²

1. 上海光谱仪器有限公司, 上海 200233
2. 河北省林业技术推广总站, 河北 石家庄 050081

摘 要 在自吸背景校正中不被样品基体吸收的杂散光有不同于氘灯和塞曼背景校正的特殊性。用截止溶液法检验了杂散光的存在, 并用重铬酸钾溶液分子吸收模拟背景吸收的方法研究了杂散光的影响。源于空心阴极灯光源的杂散光在样品束(常规脉冲低电流)和参比束(窄脉冲高电流)中的比率有很大的差异, 前者比后者更高。这种差异是自吸背景校正误差的重要来源, 在高背景校正时引起的误差不容忽视。文章还对杂散光比率与灯电流、光能量和光谱带宽等方面的关系进行了研究。结果表明, 杂散光比率与灯电流大小有很大关系, 灯电流大, 杂散光比率小, 但杂散光比率随灯电流的变化与被检测的分析线能量无直接关系; 杂散光比率随着光谱带宽的减小而降低, 其性质类同于连续光谱。

关键词 原子吸收; 自吸; 杂散光; 背景校正

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0488-04

引 言

利用空心阴极灯的自吸效应校正背景吸收的技术在1980年前后被提出^[1-5], 它克服了传统的氘灯背景校正法的一些缺点, 背景校正性能可与塞曼法相比^[6,7]。自吸背景校正法已被认可为原子吸收中有效的背景校正方法之一, 美国和日本等国家环保局已纳入标准检测方法中作为背景校正方法。目前已有一些关于自吸背景校正实际应用上的报道^[8-11], 但总的来说还并不多, 这或许与该技术在应用中的某些问题以及缺乏性能较好的自吸背景校正商品仪器提供应用和研究有关。上海光谱仪器有限公司最近推出了 SP-3800 系列高性能自吸背景校正原子吸收仪器。我们在该仪器的研发过程中对自吸背景校正技术及其应用开展了一些研究工作, 本文主要涉及杂散光的问题。

关于原子吸收背景校正中杂散光影响的专门研究很少, 特别是对自吸背景校正而言。Galan^[12]和 Loos-Vollebregt^[13]研究了杂散光对自吸背景校正工作曲线形状和曲线翻转的影响, 这里所指的杂散光是不能被分析物的原子所吸收的。他们将这种杂散光分为能被样品基体(即产生背景的物质)吸收的和不能被吸收的两部分。Larkins^[14]进一步研究了曲线变平和翻转的原因, 认为需要综合考虑多种因素。我们研究的

是杂散光引起的背景校正误差, 这里所指的杂散光是不能被样品基体吸收的部分。实验发现, 由于自吸背景校正中杂散光情况的特殊性, 它对背景校正性能有不可忽视的影响。本文对源自于光源的杂散光产生的影响和杂散光的性质, 对其与灯电流、光能量、光谱带宽、元素灯种类和波长等方面的关系进行了研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

上海光谱 SP-3801 和 SP-3802 原子吸收分光光度计, 具有高性能自吸背景校正功能。电检测系统经检验在 0~2 Abs 范围内样品束和参比束双路信号的同步误差不超过 ± 0.01 Abs, 吸光度线性良好; 日本岛津 AA-6800 原子吸收分光光度计, 具有自吸背景校正功能; 光源有 Hg, Al, Sn, Cd, Pb, Zn, As, Ag 等空心阴极灯; 石英比色皿(1.0 cm); 比色槽(1.0 cm)。

$K_2Cr_2O_7$ 溶液系列(含 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} H_2SO_4$) 为 0, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 $mg \cdot L^{-1}$; KI 溶液($10 \text{ g} \cdot L^{-1}$); $NaNO_2$ 溶液($50 \text{ g} \cdot L^{-1}$); $K_2Cr_2O_7$ 溶液($10 \text{ g} \cdot L^{-1}$)。

1.2 杂散光检测方法

收稿日期: 2007-10-02, 修订日期: 2008-01-08

基金项目: 上海市科委 2006 年度“登山行动计划”科学仪器专项基金项目(061422003)资助

作者简介: 刘瑶函, 1938 年生, 上海光谱仪器有限公司高级顾问 e-mail: liuyh401302@sina.com

截止溶液法：用与被测波长相应的、足够浓的吸收物质溶液吸收后，测得剩余的透过信号值，视其为杂散光成分。这种方法可能产生对杂散光的估值不足，因为溶液可能吸收其他波长的光，但这并不影响得出的结论。在 235 和 257 nm 附近用 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液，340 nm 附近或较低用 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaNO_2 溶液，220 nm 附近或较低用 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaI 溶液。必须注意的是，在所有实验测量中均应完全排除电检测系统零偏，包括暗电流的影响；也尽量减小噪声的影响。

2 结果与讨论

2.1 自吸背景校正中杂散光的特殊性

杂散光的概念对于原子吸收和背景吸收两者是不相同的。对于前者而言，杂散光通常指在单色器光谱带宽内空心阴极灯中杂质或充气的辐射光，甚至还包括分析元素自身发射的非吸收成分，当然也应包括单色器“漏过”的光谱带宽以外光源辐射的其他波长的光；后者杂散光指的是通过单色器后能被检测到的光谱带宽波长范围以外的所有波长的光，这类似于紫外和可见分光光度法中的定义^[15]，只是源于空心阴极灯光源的杂散光，通常由光源发射的线光谱而非连续光谱引起。杂散光主要源自于光源(空心阴极灯等)和原子化器(火焰、石墨炉)的光辐射，并与单色器的性能有关。在自吸背景校正中杂散光情况与氙灯和塞曼背景校正不同，因为样品束和参比束的灯电流和光能量都有很大的差别，由此造成自吸背景校正中杂散光的特殊性，即两束光中杂散光所占份额(比率)有很大差异。

表 1 列出了若干元素源自于空心阴极灯光源的杂散光。在自吸背景校正测量方式中，样品束和参比束杂散光比率差别明显，样品束的高于参比束。文献^[13]也给出了若干元素样品束(常规脉冲低电流)和参比束(窄脉冲高电流)中杂散光相对水平的数据，但参比束的比样品束高，与我们的结论相反，这可能是由于研究的对象和关于杂散光的含义不同。下面将进一步讨论样品束和参比束杂散光比率的差异对背景校正的影响。

Table 1 The difference of stray light between sample beam and reference beam

元素	波长/nm	光谱带宽/nm	截止溶液	灯电流/mA		杂散光比率/%	
				样品电流	参比电流	样品束	参比束
Pb	217.0	0.7	NaI	1.0	385	1.91	0.56
				1.5	400	1.63	0.59
Zn	213.9	0.7	NaI	1.0	230	1.02	0.05
				2.0	290	0.39	0.00
As	193.7	0.7	NaI	1.0	200	2.10	0.34
				2.0	300	0.11	0.00
Ag	328.1	0.7	NaNO_2	1.0	250	0.45	0.01
				2.0	300	0.11	0.00
Sn	286.3	0.7	NaNO_2	1.0	180	0.67	0.01
				2.0	200	0.32	0.00

2.2 样品束和参比束杂散光比率的不同对背景校正的影响

假设无吸收时样品束和参比束的光能量分别为 I_{S0} 和 I_{R0} ，杂散光为 I_{sS} 和 I_{rR} ，吸光度为 A_S 和 A_R ，背景吸光度为 A_b ，杂散光比率为 r_S 和 r_R ($r_S = I_{sS}/I_{S0}$ 和 $r_R = I_{rR}/I_{R0}$)，根据文献^[16]关于电零点偏离的误差计算公式加以修改，则校正误差 E_b 可表示如下

$$A_S = \lg \frac{I_{S0} + I_{sS}}{I_{S0} \times 10^{-A_b} + I_{sS}} \quad (1)$$

$$A_R = \lg \frac{I_{R0} + I_{rR}}{I_{R0} \times 10^{-A_b} + I_{rR}} \quad (2)$$

$$E_b = A_S - A_R = \lg \left(\frac{I_{S0} + I_{sS}}{I_{R0} + I_{rR}} \times \frac{I_{R0} \times 10^{-A_b} + I_{rR}}{I_{S0} \times 10^{-A_b} + I_{sS}} \right)$$

$$E_b = \lg \left(\frac{1 + r_S}{1 + r_R} \times \frac{10^{-A_b} + r_R}{10^{-A_b} + r_S} \right) \quad (3)$$

由式(3)可见，如果样品和参比光束中有杂散光成分且所占比率不同，将产生背景校正误差。例如设 $r_R = 0.001$ ， r_S 分别为 0.002 和 0.003，则误差 E_b 与背景值的理论关系如图 1 所示。两光束中杂散光比率相差越大，背景越高，则背景校正误差越大。

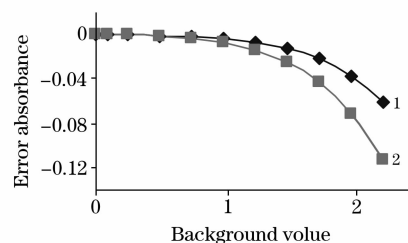


Fig. 1 The theoretical relations between background correction errors that caused by the difference of stray light ratio and background values

1: $r_S = 0.002$; 2: $r_S = 0.003$

我们用溶液的分子吸收模拟背景吸收，以检验源自于光源的杂散光对背景校正的影响(这样可排除原子化器光辐射和其他因素对实验结果的影响)。重铬酸钾溶液在 235, 257 nm 有吸收光谱。用 Sn 235.5 nm, Hg 253.7 nm 和 Al 257.5 nm 线作为光源对重铬酸钾溶液标准系列进行吸光度测量，结果见表 2。参比束在大吸光度范围均得到对浓度的线性关系曲线；而样品束曲线除 Hg 灯外都程度不同地向浓度轴弯曲，在大约吸光度 1 以上与参比束明显偏离，Sn 灯比 Al 灯更甚。如果将样品束和参比束吸光度的差值即模拟背景校正的误差对参比束吸光度(背景)作图，将得到类似图 1 的曲线图形，在高背景时产生背景校正的负误差。分析表明，这种

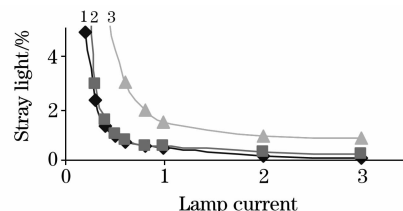


Fig. 2 The relation between stray light and lamp current (Cd 228.8 nm, Pb 217.0 nm, Zn 213.9 nm)

1: Cd; 2: Zn; 3: Pb

偏离相当于在样品束中含有一个不变的非吸收成分,与杂散光的影响特性相符。参比束灯电流为窄脉冲大电流,杂散光成分低到可以忽略,因而不影响其吸光度线性。在扣除杂散

光后,样品束也得到与参比束同样的线性,进一步证明了样品束和参比束杂散光比率的不同会引起吸收曲线的偏离和背景校正误差。

Table 2 The deviation of linear absorbance ($K_2Cr_2O_7$) caused by the stray light of sample beam

$K_2Cr_2O_7$ /($mg \cdot L^{-1}$)	Hg 253.7 nm			Al 257.5 nm			Sn 235.5 nm		
	A_S	A_R	ΔA	A_S	A_R	ΔA	A_S	A_R	ΔA
0	0.061 5	0.06	0.001 5	0.025	0.032 9	-0.007 9	0.042 6	0.052 2	-0.009 6
5	0.127	0.125	0.002	0.099 4	0.107 4	-0.008	0.111 3	0.124 8	-0.013 5
10	0.193 2	0.192 3	0.000 9	0.180 5	0.189	-0.008 5	0.189	0.205 7	-0.016 7
25	0.415 5	0.415 7	-0.000 2	0.392 4	0.401 9	-0.009 5	0.398 2	0.419 7	-0.021 5
50	0.788 8	0.789 4	-0.000 6	0.774 4	0.79	-0.015 6	0.768 4	0.805 6	-0.037 2
75	1.151 9	1.154 1	-0.002 2	1.134 3	1.161 9	-0.027 6	1.097 6	1.165 6	-0.068
100	1.519 4	1.521 5	-0.002 1	1.489 1	1.552	-0.062 9	1.421 4	1.562 8	-0.141 4
125	1.933 8	1.939 5	-0.005 7	1.803 2	1.930 7	-0.127 5	1.656 9	1.939 4	-0.282 5
150	2.292 2	2.296 3	-0.004 1	2.048 6	2.299 1	-0.250 5	1.822 3	2.314 2	-0.491 9

2.3 杂散光与灯电流的关系

用截止溶液法测量了若干元素灯样品束(宽脉冲)在不同灯电流条件下的杂散光。图 2 给出其中 Cd, Pb, Zn 的图形。可见测得的杂散光比率都随着灯电流的增加而很快降低,然后变化趋缓。在日本岛津 AA-6800 仪器上测试也得到了类似结果。此外,用同样的方法测量参比束窄脉冲灯电流与杂散光关系的情况相似,只是由于窄脉冲通常使用的峰值电流很大,以至杂散光更低。在自吸背景校正中,由于样品束峰值灯电流和参比束相比有十几倍乃至数十倍的差异。样品束灯电流比参比束低得多,致使样品束杂散光比率比参比束高很多,从而带来背景校正误差,这是自吸背景校正误差的重要来源。因此,如何减小杂散光特别是样品束的杂散光及其影响对自吸背景校正方法的实际应用有特殊意义,这将在后文研究。

2.4 杂散光与光能量的关系

光源辐射强度随着灯电流的增加而增大,那么,光强度的增加是否是杂散光比率减小的直接原因,以下将加以研究固定灯电流和光谱带宽,利用均匀挡光片衰减光能量,测量了 Cd 和 Zn 的杂散光与光能量的关系,图 3 给出的是 Cd 杂散光比率随光能量及灯电流变化的图形。

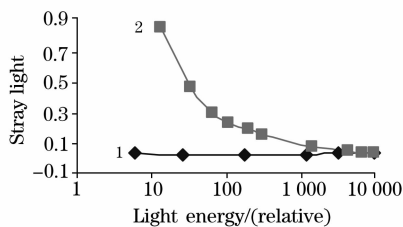


Fig. 3 The relation between stray light and light energy (Cd Lamp 228.8 nm)

1: 用衰减片; 2: 变灯电流

结果表明,与灯电流的影响不同,在很大的范围内用均匀挡光片衰减的方法单纯改变光能量,杂散光比率并无明显变化。这可解释为,均匀挡光片衰减了光源辐射进入单色器的所有不同波长的光能量,也就同等比例地衰减了这些光产生的

杂散光和被检测波长的光。所以,单纯增加光能量不能降低杂散光比率,杂散光比率随灯电流而变化与能量无关。原因很可能是灯电流的不同改变了空心阴极灯辐射的被检测波长的光与其他波长光的相对能量。

2.5 杂散光与光谱带宽的关系

对 Zn, Cd, Sn 等元素进行了检测,图 4 给出了 Cd 结果。实验结果表明,杂散光比率随着光谱带宽的减小而降低。这是因为杂散光是未经单色器分光的,其性质类同于连续光谱,随着带宽减小,能量的衰减比分析线快。

2.6 杂散光与光源及波长的关系

在差不多相同的波长下,不同的灯产生的杂散光比率也可能有很大差别。最典型的例子是 Hg 灯,灯电流在大范围内改变,杂散光都很低。为什么用 Hg 灯 253.7 nm 测量重铬酸钾溶液时样品束和参比束吸光度很一致,由此可得到解释。汞灯 190~900 nm 的扫描光谱表明,只有 253.7 nm 谱线能量最强,其他谱线很少且很弱,这正是在 253.7 nm 波长附近杂散光很低、检测不出杂散光的原因。此外,测量波长的不同将改变它与其他波长辐射光的相对能量关系,也将影响杂散光比率。

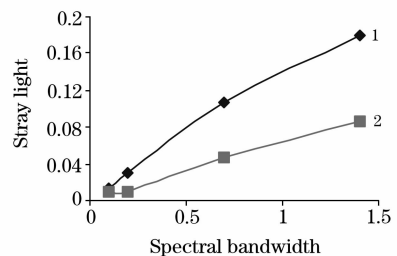


Fig. 4 The relation between stray light and spectral bandwidth (Cd 228.8 nm)

1: 1 mA; 2: mA

3 结 论^[16]

在自吸背景校正测量方式中,因样品束和参比束灯电流相差很大,源自于空心阴极灯光源的杂散光比率差别明显,

样品束比参比束的高,这种差异是自吸背景校正误差的重要来源,在高背景校正时引起的误差不容忽视。

源于空心阴极灯光源的杂散光比率与灯电流大小有很大关系,灯电流大,杂散光比率小;但杂散光比率随灯电流的

变化与被检测的分析线能量无直接关系。

杂散光比率随着光谱带宽的减小而降低,其性质类同于连续光谱。

致谢:对杨啸涛先生提出的宝贵意见表示衷心感谢!

参 考 文 献

- [1] LIU Yao-han, ZHANG Xiao-shu(刘瑶函, 张小舒). 应用高强度的空心阴极作为原子吸收背景校正的一种新方法, 全国冶金地质第二届原子吸收光谱经验交流会大会报告(桂林), 1978年2月.
- [2] HE Chang-yi, YANG Chun-kai(何长一, 杨春楷). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1981, 1(5): 53.
- [3] Smith S B, Schleicher R G, Hieftje G M. New Atomic Absorption Background Correction Technique, the 33rd Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, No. 442, Atlantic City, NJ March, 1982.
- [4] Smith S B, Hieftje G M. Appl. Spectrosc., 1983, 37, 419.
- [5] LIU Yao-han, ZHANG Xiao-shu(刘瑶函, 张小舒). Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室), 1986, 3(4): 126.
- [6] Sotera J J, Kahn H L. American Laboratory, November, 1982, A. I. D. 193D.
- [7] HE Hua-kun, YANG Xiao-tao, PENG Run-zhong(何华焜, 杨啸涛, 彭润中). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 1988, 16(5): 472.
- [8] Van der Lee J J, Temminghoff E, Houba V J G et al. Applied Spectroscopy, 1987, 41(3): 388.
- [9] Zhou YING, Parsons P J, Aldous K M, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2001, 16: 82.
- [10] MO Wen-sheng, XIAO Yong-ping(莫文生, 肖永平). Guangxi Chemical Industry(广西化工), 1993, 22(3): 43.
- [11] HAN Chang-xiu, FENG Shang cai, LI Chang-bing(韩长秀, 冯尚彩, 李长兵). Journal of Linyi Teachers' College(临沂师范学院学报), 2002, 24(3): 37.
- [12] de Galan L, de Loos-Vollebregt M T C. Spectrochim. Acta, 1984, 39B: 1011.
- [13] de Loos-Vollebregt M T C, de Galan L. Spectrochim. Acta, 1986, 41B: 597.
- [14] Larkins P L. Spectrochim. Acta, 1988, 43B: 1175.
- [15] James D Ingle, Jr Stanley R Crouch. Spectrochemical Analysis(光谱化学分析). Translated by ZHANG Han-qi, WANG Fen-di, SHI Wen(张寒琦, 王芬蒂, 施文, 译). Changchun: Jilin University Press(长春: 吉林大学出版社), 1996. 314, 401.
- [16] YANG Xiao-tao, HE Hua-kun, PENG Yun-zhong, et al(杨啸涛, 何华焜, 彭润中, 等). Background Absorption and Correction in Atomic Absorption Spectroscopy(原子吸收中的背景吸收及其校正). Beijing: Peking University Press(北京: 北京大学出版社), 1989. 126.

Study on Stray Light in Self-Reversal Background Correction for Atomic Absorption Spectrometry——The Properties of Stray Light and Its Influence on Background Correction

LIU Yao-han¹, LIU Zhi-gao¹, ZHOU Zhi¹, WANG Wei¹, ZHAO Yong-qiang¹, SONG Jun²

1. Shanghai Spectrum Instruments Limited Company, Shanghai 200233, China

2. The Station of Technology Promotion, Bureau of Hebei Forestry, Shijiazhuang 050081, China

Abstract In self-reversal background correction the particularity of stray light that is not absorbed by the sample matrix is different from that in deuterium lamp and Zeeman background correction. The stray light is evaluated using the cut-off solution method and its effects were studied by means of simulation background absorption using potassium dichromate solution molecular absorption. Experiments confirmed that the stray light due to light source for the sample beam (Conventional pulse, low Current) and reference beam (narrow pulse, high current) is obviously different, with the former being higher than the latter. Therefore, the difference is an important source in self-reversal background correction errors and the errors can not be ignored in high background correction. The present paper also showed the relationships among stray light and lamp current, light energy, and spectral bandwidth. The results show that the ratio of stray light is much related to the lamp current, and the larger the lamp current, the smaller the ratio of stray light. The ratio of stray light that changes with lamp current is not directly related to the energy of analytical line. Stray light ratio decreases with the decrease in spectral bandwidth and its character is similar to continuous spectrum.

Keywords Atomic absorption; Self-reversal; Stray light; Background correction

(Received Oct. 2, 2007; accepted Jan. 8, 2008)